

УДК 66.095.81: 662.39

DOI: 10.15372/KhUR2024527

EDN: UXNSSJ

Оценка пригодности пуховки пушицы Шейхцера (*Eriophorum scheuchzeri*) в качестве растительного сырья для получения нитроэфиров целлюлозы на ее основе

Д. В. ДУДКИН¹, И. М. ФЕДЯЕВА², Л. А. ЖУРАВЛЕВА¹, Н. Г. ТАНЫКОВА¹, Д. А. ЛАЗАРЕВ¹

¹Сургутский государственный университет,
Сургут (Россия)

E-mail: dvdudkin@rambler.ru

²Центр лабораторного анализа и технических измерений по Уральскому федеральному округу,
Сургут (Россия)

(Поступила 14.03.2023; после доработки 20.06.2023)

Аннотация

Исследованы химический состав и реакционная способность нативной целлюлозы пуховки пушицы Шейхцера (*Eriophorum scheuchzeri*) при производстве нитроэфиров целлюлозы на основе данного вида сырья с целью оценки пригодности нативного целлюлозного волокна пуховки *E. scheuchzeri* для производства на ее основе нитроэфиров целлюлозы. Показано, что массовая доля целлюлозы в исследуемом растительном сырье достигает 79 %. Степень полимеризации целлюлозы составляет 1510 ед. Выявлена возможность получения нитроэфиров целлюлозы с практическим выходом на уровне 64 % на основе данного вида растительного сырья без предварительной делигнифицирующей обработки. Установлен химический состав полученных нитроэфиров целлюлозы. Показано их техническое соответствие коллоксилину “Н”. На основании проведенных исследований сделан промежуточный вывод о потенциальной пригодности данного вида растительного сырья для производства нитроэфиров целлюлозы на его основе.

Ключевые слова: коллоксилин, пуховка, пушица, нитроэфиры, целлюлоза

ВВЕДЕНИЕ

Объем производства нитроэфиров целлюлозы, а также объем промышленного производства продукции на их основе стабильно высокий на протяжении последних десятилетий [1–6]. Применение нитроэфиров целлюлозы, в том числе в военно-промышленном комплексе [4], наряду с внешнеполитическими изменениями, определяют особую актуальность исследований в данной области.

Отсутствие отечественной сырьевой базы в виде хлопкового линта для производства эфиров целлюлозы актуализирует исследования, направленные на поиск альтернативных видов сырья, произрастающих на территории Российской Федерации и потенциально пригодных в этом качестве. Одним из них может стать пуховка пушицы Шейхцера (*Eriophorum scheuchzeri*), поскольку данное многолетнее растение семейства осоковых широко представлено во флоре малопригодных для растениеводства се-

верных регионов нашей страны, имеет короткий период вегетации, малотребовательно к уровню обеспеченности теплом и минеральным питанием, обильно произрастает на переувлажненных кислых болотистых почвах тундры и северной тайги, часто образует сплошные заросли в поймах рек и озерных котловинах. Так, будучи гидрофитным гелиофитом и эвтрофом, *E. scheuchzeri* в последние годы получает широкое распространение на трансформируемых человеком ландшафтах Сургутского полесья [7]. Привнесенная во флору региона Ханты-Мансийского автономного округа – Югры (ХМАО) с территории тундры в качестве рудерального вида, пушица “захватывает” в качестве экотопа обширные территории в дорожных откосах и кюветах дорог Сургутского полесья, зачастую образуя сплошной “белый ковер” в период плодоношения, вытесняя другие виды луговой растительности.

Поскольку данный ботанический вид имеет в условиях Сургутского полесья довольно продолжительный период плодоношения, опушенные семена *E. scheuchzeri* прочно удерживаются на растении с момента созревания до поздней осени, часто уходя в зиму без отделения от семенной коробочки.

Волокна семян имеют длину до 20 мм, белоснежный или светло-кремовый окрас, благодаря чему, безусловно, представляют интерес в качестве лубяного сырья и альтернативы вискозной целлюлозе в производстве синтетических волокон. Таким образом, представляется чрезвычайно интересным решение круга задач, сопряженных с включением данного ботанического вида в хозяйственное использование.

Цель данного исследования – оценка пригодности семенной коробочки (пуховки) пушицы Шейхцера (*E. scheuchzeri*) для производства на ее основе нитроэфиров целлюлозы без предварительного делигнифицирующего воздействия.

Следует подчеркнуть, что наше исследование не ставит самоцелью отработку условий нитрования данного вида растительного сырья. Нами предпринята попытка дать предварительную оценку потенциальной пригодности данного целлюлозосодержащего вида сырья для получения на его основе эфиров целлюлозы. Нитрование выбрано как один из наиболее доступных в препаративном отношении методов получения сложных эфиров. Использование в качестве нитрующей смеси азотной и серной кислоты со сравнительно высокой массовой доли воды обусловлено стремлением авторов опосре-

дованно оценить интенсивность гидролитической деструкции данного вида растительного сырья без предварительной делигнифицирующей обработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служила семенная коробочка (пуховка) пушицы Шейхцера (*E. scheuchzeri*), собранная в первой декаде августа 2021 г. на территории ХМАО в Сургутском полесье. Заготовка растительного сырья выполнялась в дневное время суток в сухую ясную погоду в пойме р. Почекуйка, в 20 км севернее Сургута. Пуховка срезалась в верхней части стебля. Срезанное сырье собиралось в темные полиэтиленовые пакеты и доставлялось в течение 1 ч к месту сушки. Сушку сырья осуществляли в нерегулируемых температурных условиях, близких к комнатной температуре. Для этого сырье раскладывалось тонким слоем в хорошо проветриваемом помещении, исключая попадание прямых солнечных лучей.

Нитрование волокон пуховки пушицы проводили в соответствии с методическими рекомендациями для синтеза коллоксилина “Н” из недревесных видов сырья – мискантуса и плодовых оболочек овса [5, 6]. Нитрование пушицы осуществляли серно-азотной смесью кислот с массовой долей серной кислоты – 60 %, азотной кислоты – 26 %, воды – 14 % (модуль ванны – 1 : 25, продолжительность нитрования – 30 мин, температура 20 °С). Стабилизация полученных нитроэфиров проводилась последовательной обработкой дистиллированной водой в течение 1 ч и 0.03 % раствором карбоната натрия в течение 3 ч, затем снова водой в течение 1 ч. Высушивание проводили при температуре 105 °С. В аналогичных условиях было выполнено нитрование хлопкового линта, использованного в качестве эталона. Массовая доля азота в полученных образцах нитроэфиров определялась ферросульфатным методом, степень полимеризации – вискозиметрическим методом [8], растворимость, вязкость – общепринятыми для исследования нитроэфиров целлюлозы методами [9]. ИК-спектры регистрировали с помощью ИК-спектрометра IRAffinity-1S (Shimadzu, Япония), диапазон частот 4000–400 см⁻¹ с шагом 2 см⁻¹. Для этого образцы нитроэфиров растирали с бромидом калия в соотношении 1 : 150 и таблетировали. Термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальную сканирующую калориме-

трию (ДСК) образцов проводили с помощью дериватографа (или системы термического анализа) TGA/DSC 3+ (Mettler Toledo, Швейцария), скорость нагрева 10 °С/мин, максимальная температура – 350 °С, среда инертного газа (азота). Массовая доля лигнина в образце исходного растительного сырья определялась 72 % серной кислотой в модификации Комарова [10], целлюлозы – азотно-спиртовым методом [11]. Определение легкогидролизуемых полисахаридов осуществлялось согласно ГОСТ 26176-2019.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ группового состава исследуемого растительного сырья свидетельствует о значительной доле целлюлозы при сравнительно небольшом содержании легкогидролизуемых полисахаридов и водорастворимых веществ (табл. 1). Целлюлоза исследуемого растительного сырья имеет достаточно высокую степень полимеризации для синтеза на ее основе любых вариаций коллоксилинов и пироксилинов. Таким образом, данные группового состава свидетельствуют о потенциальной ценности пуховки в качестве растительного сырья для получения на его основе эфиров целлюлоз без предварительного химического разделения компонентов.

Практический выход продуктов нитрования составил 64 %. Сравнительно низкий практический выход может быть связан с образованием, наряду с целевым продуктом, нитролигнина, удаляемого из твердой фазы в процессе стабилизации нитроэфира целлюлозы. Массовая доля азота составила 11.62 %, что соответствует диамещенному эфиру целлюлозы и соответствует коллоксилинам. По степени замещения полученный эфир можно охарактеризовать как соответствующий для производства нитролаков и нитрозмалей. Экспериментально определенная степень полимеризации нитроцеллюлоз составила 550, что соответствует степени полимеризации коллоксилина целлулоидных марок [12].

Результаты ИК-спектроскопии полученного образца пуховки после нитрования подтверждают образование эфирных групп в структуре макромолекулы целлюлозы (рис. 1, кривая 1). В качестве эталона в аналогичных условиях нитрования получен нитроэфир целлюлозы на основе хлопкового линта (см. рис. 1, кривая 2). Отнесение полос поглощения по типу колебаний химических связей в продукте нитрования представлено в табл. 2.

Так, согласно представленным данным, спектр содержит характеристические полосы поглощения в областях 1647, 1282, 850–550 см⁻¹, указывающие на образование нитрогруппы. Полоса поглощения в области 1660 см⁻¹ (не отнесена на спектрах) обусловлена валентными асимметричными колебаниями связи О–N при втором или третьем атоме углерода глюкозидного кольца в структуре нитроэфира целлюлозы. Полоса поглощения в области 1647 см⁻¹ обусловлена валентными асимметричными колебаниями нитроэфирной связи О–N в составе глюкозидного кольца при шестом атоме углерода. Таким образом, нитрованию подвержены, как первичные, так и вторичные гидроксильные группы целлюлозы пуховки при шестом, втором и третьем атомах углерода.

По интенсивности полосы поглощения в области 1282 см⁻¹ можно оценивать степень замещения гидроксильных групп в полученном нитроэфире.

Сопоставимая интенсивность полос поглощения в ИК-спектрах, наряду с близким значением массовой доли азота (11.83 %), указывает на схожесть пуховки и хлопкового линта в качестве сырья для получения нитроэфиров. Согласно представленным спектрам, полученные нитроэфиры сопоставимы по степени замещения независимо от природы исходного растительного сырья. Отличительной чертой продуктов нитрования, согласно данным ИК-спектроскопии, является различная степень окисленности полимеров. Так, полосы погло-

ТАБЛИЦА 1

Групповой состав пуховки пушцы Шейхцера

Наименование	Численное значение
Массовая доля, %:	
целлюлозы (по Кюршнеру)	26.96±0.67
лигнина (по Комарову)	25.85±0.34
экстрактивных веществ, растворимых в горячей воде	14.46±0.49
экстрактивных веществ, растворимых в холодной воде	1.61±0.41
Степень полимеризации целлюлозы	1510

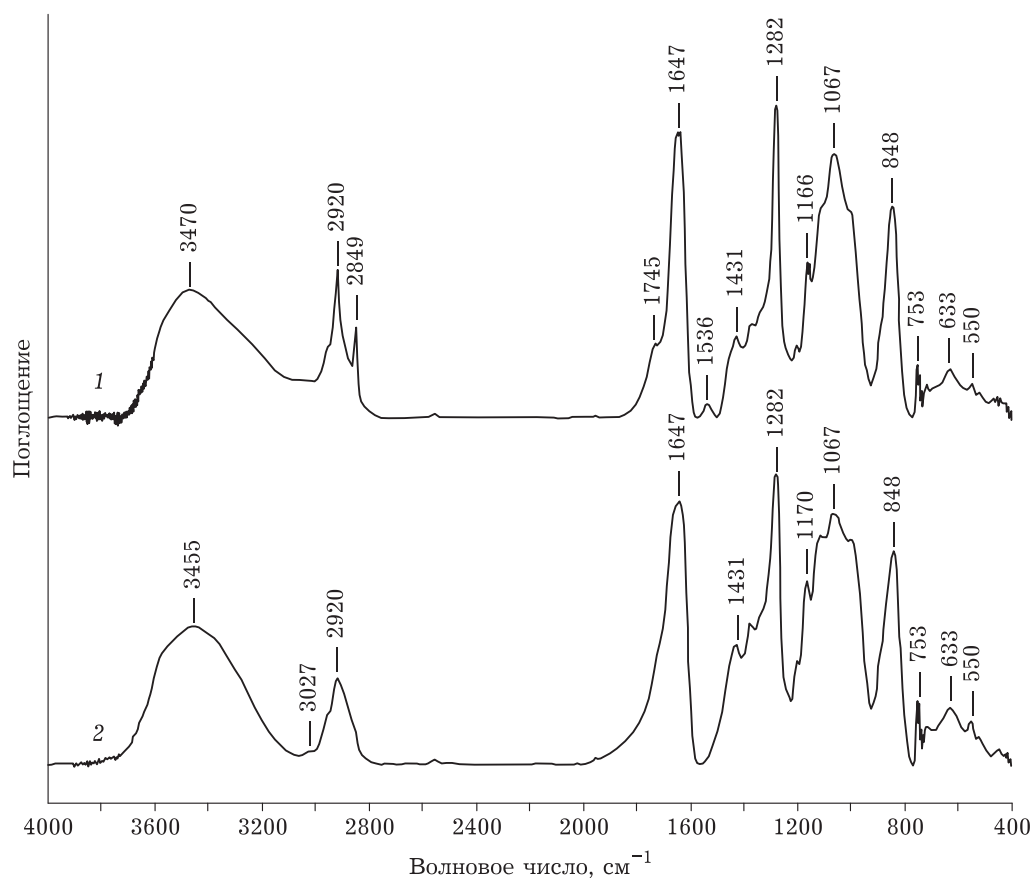


Рис. 1. ИК-спектр продуктов нитрования целлюлозы пуховки пушицы (1) и хлопкового линта (2).

щения при 1745 см^{-1} свидетельствуют о наличии карбоксильных и карбонильных групп в составе нитроэфира пушицы. Анализ ИК-спектра исходной целлюлозы пуховки пуши-

цы показал, что карбонильная и карбоксильные группы в составе эфира не являются внесенным результатом окисления азотной кислотой, а содержатся в исходном сырье из-

ТАБЛИЦА 2

Отнесение основных характеристических частот в ИК-спектре продуктов нитрования целлюлоз пуховки пушицы и хлопкового линта [12–14]

Тип колебания	Характеристическая частота, см^{-1}	
	Пуховка пушицы	Хлопковый линт
Валентные (ОН)(ОН...ОН)	3470	3455
Валентные С–Н в циклах	–	3027
Валентные асимметричные CH_2	2920	2920
Валентные симметричные CH_2	2849	–
Валентные С=О	1745	–
Валентные асимметричные О– NO_2	1647	1647
Валентные асимметричные (COO)–	1536	–
Деформационные С–ОН	1431	1431
Валентные симметричные О– NO_2	1282	1282
Валентные плоскостные пиранозного цикла	1166	1170
Валентные С–О	1067	1067
Валентные N–О	848	848
Деформационные внеплоскостные NO_2	753	753
Деформационные плоскостные (“ножничные”) NO_2	633	633
Деформационные плоскостные С–О	550	550

ТАБЛИЦА 3

Степени полимеризации и растворимости
продуктов нитрования целлюлоз пуховки пушицы и хлопкового линта

Вид сырья	Массовая доля азота, %	Степень полимеризации	Растворимость, %
Хлопковый линт	11.83 ± 0.35	530	95 ± 1.23
Пуховка пушицы	11.62 ± 0.21	550	97 ± 0.95

Примечание. Растворитель – спиртоэфирная смесь в соотношении 1 : 3.

начально, а это обеспечивает большую растворимость при большей степени полимеризации нитроэфира целлюлозы на основе пуховки пушицы (табл. 3).

ДСК-кривые продуктов нитрования хлопкового линта и пушицы пуховки сопоставимы и

содержат по одному экзоэффекту в области 163–165 °С и 193–194 °С соответственно (рис. 2). Смещение в более высокую температурную область экзоэффекта на ДСК-кривой нитроэфира пуховки пушицы, очевидно, обусловлено большей окисленностью исходного целлюлозного во-

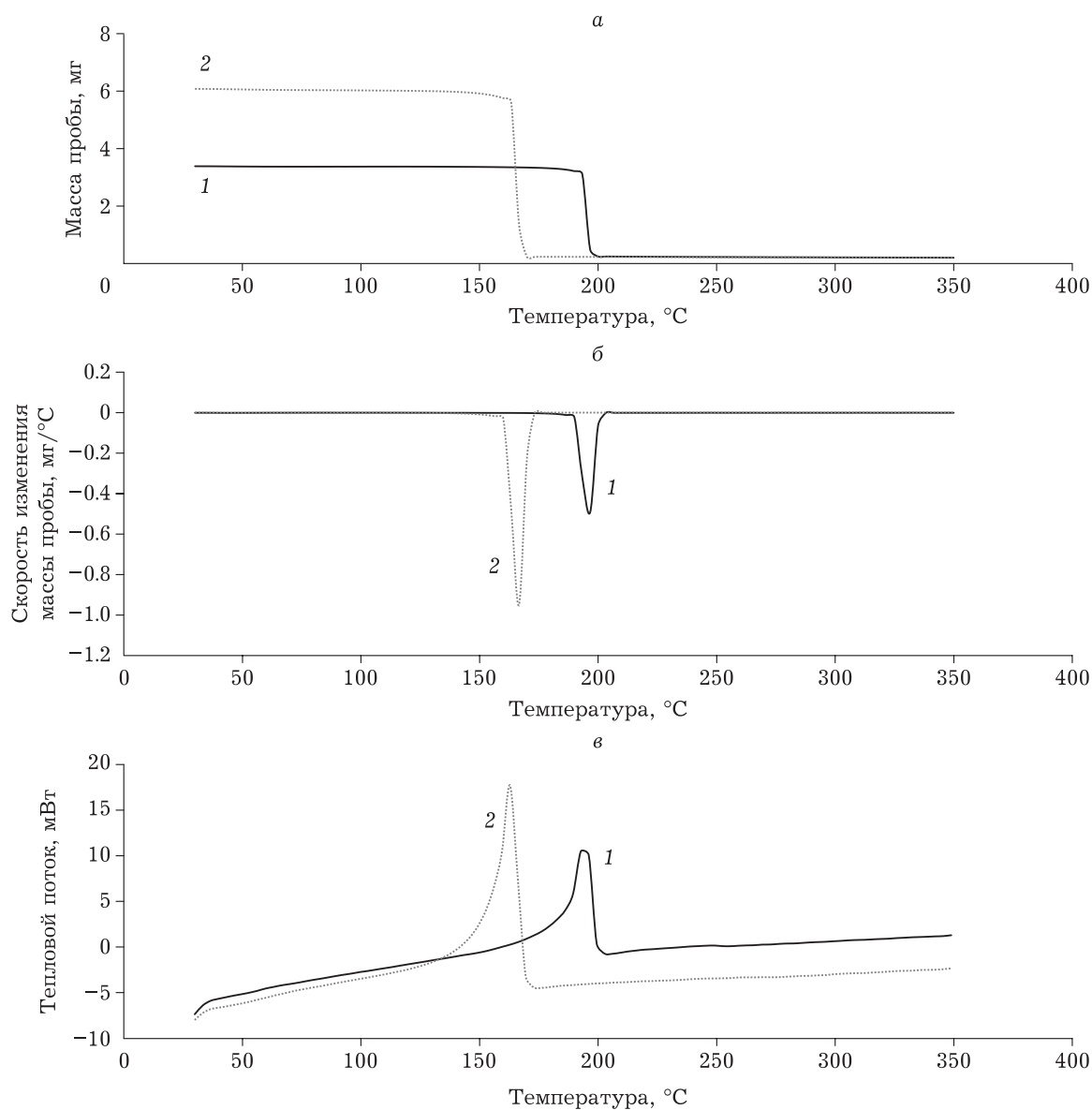


Рис. 2. Данные термогравиметрии (а), дифференциальной термогравиметрии (б) и дифференциальной сканирующей калориметрии (в) продуктов нитрования пушицы пуховки (1) и хлопкового линта (2).

локна по первичным гидроксильным группам глюкопиранозного кольца.

Продукт нитрования пуховки пушицы имеет большую величину теплового потока в сравнении с нитроэфирами целлюлозы, полученными из хлопкового линта. Так, интегральная площадь пика ДСК-кривой, отнесенная к единице массы, различается на 18,9 %. Для нитроэфира на основе пуховки выделяется порядка 63 мВт/мг, а на основе хлопкового линта – 53 мВт/мг теплоты. Данное различие позволяет предположить более высокую степень замещения в нитроэфирах, полученных на основе целлюлозы пушицы, в сравнении с нитроэфирами целлюлозы на основе хлопкового линта. Также следует отметить более узкий по интервалу температуры пик ДСК-кривой нитроэфира на основе пушицы. Для пушицы он составляет всего один градус Цельсия, в то время как для нитроэфира целлюлозы на основе хлопкового линта ширина пика – четыре градуса. Это указывает на большую однородность нитроэфира целлюлозы (как полимера), полученного из пуховки пушицы, по молекулярно-массовому распределению. Тем не менее, поскольку ширина экзоэффектов обоих продуктов менее шести градусов, можно утверждать о мономолекулярном характере продуктов нитрования.

Согласно данным термогравиметрического анализа, зольность нитроэфира целлюлозы на основе пуховки пушицы почти вдвое больше. По мнению авторов, это обусловлено различным ботаническим происхождением исследуемого растительного сырья. Относясь к ботаническому семейству осоковых и обитая в условиях избыточного переувлажнения почвы, где преобладает фульватный гумус, пушица накапливает в процессе вегетации большее количество зольных веществ, включая соединения тяжелых элементов – железа, марганца, кремния.

С учетом массовой доли остатка термодеструкции, теплота экзоэффекта исследуемого образца, отнесенная к единице массы, на 22,1 % выше, чем у хлопкового линта.

Исходя из полученных результатов, можно выдвинуть предположение о применимости пуховки пушицы Шейхцера в качестве растительного сырья для производства как коллоксилинов, так и пироксилинов. Качественные характеристики пушицы при этом сопоставимы с характеристиками хлопкового линта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана практическая применимость пуховки пушицы Шейхцера (*E. scheuchzeri*) в качестве сырья для получения нитроэфиров целлюлозы со степенью замещения 2,0. Практический выход продукта нитрования составил 64 %. Исследован химический состав продукта нитрования пуховки *E. scheuchzeri*. Установлено соответствие состава продукта нитрования коллоксилину целлулоидных марок.

Нитроэфиры целлюлозы, полученные на основе пуховки пушицы, характеризуются более высокой зольностью, теплотой термодеструкции и степенью окисленности по сравнению с нитроэфирами на основе хлопкового линта. Данные отличия обусловлены особенностью строения исходного растительного сырья. Более высокая зольность и окисленность компенсируются более высокой растворимостью и теплотой разложения продукта нитрования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Кряжев В. Н., Широков В. А. Состояние производства эфиров целлюлозы // Химия раст. сырья. 2005. № 3. С. 7–12.
- 2 Корчагина А. А., Будаева В. В., Алешина Л. А., Люханова И. В., Бычин Н. В., Сакович Г. В. Модификация растительной целлюлозы и ее синтетических аналогов в низкозамещенные продукты этерификации // Изв. высших учебных заведений. Сер.: Химия и хим. технология. 2022. Т. 65, № 6. С. 64–74.
- 3 Корчагина А. А., Будаева В. В., Гисматулина Ю. А., Золотухин В. Н., Люханова И. В., Алешина Л. А., Будаев И. А., Вдовина Н. П., Бычин Н. В., Сакович Г. В. Новые нитраты целлюлозы: синтез и характеристика // Бутлеровские сообщения. 2021. Т. 67, № 9. С. 81–86.
- 4 Вдовина Н. П., Корчагина А. А. Химическая стойкость нитратов целлюлозы: обзор // Изв. высших учебных заведений. Сер.: Химия и хим. технология. 2023. Т. 66, № 5. С. 6–20.
- 5 Корчагина А. А., Гисматулина Ю. А., Кухленко А. А. Оптимальные условия синтеза коллоксилина “н” из мискантуса // Ползуновский вестник. 2017. № 3. С. 107–114.
- 6 Корчагина А. А. К вопросу технологии нитрования целлюлозы из альтернативного сырья // Фундам. исследования. 2017. № 2. С. 62–66.
- 7 Интродукция растений природной флоры Сибири / науч. ред. А. Н. Куприянов, Е. В. Банаев. Новосибирск: Академ. изд-во “Гео”, 2017. 445 с.
- 8 Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 320 с.
- 9 Петров А. И., Баранова Н. В., Никитина Н. Н. Получение и анализ нитратов целлюлозы: лабораторный практикум. Казань: Изд-во Казанского гос. технол. ун-та, 2003. 144 с.

- 10 Оболенская А. В., Щеголев В. П., Аким Г. Л., Аким Э. Э., Коссович Н. Л., Емельянова И. З. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Лес. пром-сть, 1965. 412 с.
- 11 Никитин В. М., Оболенская А. В., Щеголев В. П. Химия древесины и целлюлозы. М.: Лес. пром-сть, 1978. 368 с.
- 12 Корчагина А. А., Будаева В. В. Исследование целлюлозы из нетрадиционного сырья и ее нитратов методом ИК-Фурье спектроскопии // Ползуновский вестник. 2018. № 2. С. 111–116.
- 13 Socrates G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Table and Charts. John Wiley & Sons, 2001. 347 p.
- 14 Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений (Таблицы спектральных данных). М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 438 с.